

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—29572

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 179/10

識別記号

庁内整理番号
6742—4H

⑬ 公開 昭和56年(1981)3月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 過カルボン酸有機溶液の精製法

⑯ 特 願 昭55—59353

⑰ 出 願 昭55(1980)5月2日

優先権主張 ⑱ 1979年5月4日 ⑲ フランス
(FR) ⑳ 7911234

㉑ 発 明 者 ニコラス・アルディ
ベルギー国ペー5790ジユメツプ
・スユール・サンプル・リユー
・ド・ラ・タイ—ユ52

㉒ 発 明 者 ジョルジュ・ダンコット
ベルギー国ペー5790ジユメツプ
・スユール・サンプル・リユー
・ド・レーズ69

㉓ 出 願 人 プロピロックス
ベルギー国ペー1040ブリユツセ
ル・アベニユー・ド・ラ・ルネ
ツサンス12

㉔ 代 理 人 弁理士 中村稔 外 4 名

明 細 書

1. 発明の名称 過カルボン酸有機溶液の精製法

2. 特許請求の範囲

- (1) カルボン酸又は無水カルボン酸を、触媒の存在下に過酸化水素と反応させて相当する過カルボン酸を製造するプロセスからの、過カルボン酸の不活性有機溶剤溶液の精製法において、被精製溶液を、35～60重量%の硫酸を含む希水溶液で洗浄することを特徴とする過カルボン酸有機溶液の精製法。
- (2) 希水溶液による洗浄の前に、65重量%以上の硫酸を含む濃水溶液により予備洗浄することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) カルボン酸又は無水カルボン酸を、触媒としての硫酸の存在下に過酸化水素と反応させ、生成した相当する過カルボン酸を不活性有機溶剤で抽出して得られる過カルボン酸の有機溶液の精製法において、前記抽出から得られる硫酸の希水溶液を洗浄に適用することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

(4) 過カルボン酸の生成及び不活性有機溶剤による同時抽出により得られる過カルボン酸の有機溶液の精製法において、予備洗浄から得られる濃水溶液にトッピング・アップ量の過酸化水素及び、所望により硫酸を加えること、及びかくして得られる溶液を、相当するカルボン酸又は無水カルボン酸と過酸化水素の反応を遂行するのに使用することを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

(5) 抽出から得られる硫酸の希水溶液の一部のみを洗浄用として用い、他の部分を濃縮し、かくして得られる溶液を、相当する酸又は酸無水物と過酸化水素の反応を遂行するのに使用することを特徴とする特許請求の範囲第3項又は4項記載の方法。

(6) 硫酸の希水溶液による洗浄を-5℃～20℃(268～293K)の温度で行うことを特徴とする特許請求の範囲第1～5項のいずれかの項記載の方法。

(7) 1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロ

[illegible][illegible]
$$x_1 = x_1^0 + \frac{1}{2} \Delta x_1, \quad x_2 = x_2^0 + \frac{1}{2} \Delta x_2, \quad t = t_0 + \frac{1}{2} \Delta t$$

【例 1】(1) 已知 α 为锐角, 且 $\sin \alpha = \frac{3}{5}$, 求 $\cos \alpha$ 的值。
 (2) 已知 α 为锐角, 且 $\cos \alpha = \frac{4}{5}$, 求 $\sin \alpha$ 的值。
 (3) 已知 α 为锐角, 且 $\tan \alpha = \frac{3}{4}$, 求 $\sin \alpha$ 和 $\cos \alpha$ 的值。
 (4) 已知 α 为锐角, 且 $\cot \alpha = \frac{4}{3}$, 求 $\sin \alpha$ 和 $\cos \alpha$ 的值。
 (5) 已知 α 为锐角, 且 $\sec \alpha = \frac{5}{4}$, 求 $\sin \alpha$ 和 $\cos \alpha$ 的值。
 (6) 已知 α 为锐角, 且 $\csc \alpha = \frac{5}{3}$, 求 $\sin \alpha$ 和 $\cos \alpha$ 的值。

健酸及び過酸化水素の有機酸中、カルボン酸の有機酸を一般抽出法液中に反応させ、得られる過酸の有機酸を非常低濃度の健酸水溶液中に沈降させ、これより相当する過カルボン酸の有機酸を製品すると知られてゐる（ノボル・特許出願第 28312、254、HEIROX CHEMICAL LTD.、1978 年 4 月 24 日出願）。この特許の目的は、得られる有機酸中の過酸化水素含量を減らすことにある、しかし、この方法では、得られる過酸の有機酸がかなり高濃度の健酸を含んでいて、これが、これらの有機酸を次の、例をばイソイソンのエポキシ化に使用する間に毒性で、副反応を助長するという欠点をもっている。

習である。

それゆゑに、本発明は、触媒の存在下にカルボン酸又は無水カルボン酸と過酸化水素を反応させて相当する過カルボン酸を製造するプロセスから得られる過カルボン酸の不活性有機溶剤溶液の精製法において、被精製溶液を、35～60重量%の硫酸を含む希水溶液で洗浄することを特徴とする前記精製法に関するものである。

本発明においては、40～55重量%の硫酸を含む希水溶液を用いることにより好結果が得られた。最善の結果は、約50重量%の硫酸を含む希水溶液を用いて得られた。

本発明の好ましい実施例によれば、希水溶液で過剰の有機溶液を洗浄する前に、65重量%以上、好ましくは70~97重量%の硫酸を含む濃水溶液により予備洗浄を行う。

本発明に使用される硫酸水溶液及び予備洗浄に用いてもよい硫酸水溶液は、硫酸及び水に加えて、目的とする過カルボン酸及び相当するカルボン酸のような少母の生成物を含むことができる。これ

水を反応させ、得られる混合物から過酸をベンゼンにより抽出し、得られる過酸の有機溶液を水又は25%希硫酸で洗浄することにより過カルボン酸のベンゼン溶液を製造することにも知られている（ベルザー特許第808, 108号、DEGUSSA, 1973年11月30日出願）。この方法は、得られる過酸有機溶液中の水分が高過ぎ、これが又、これらの有機溶液を次の、例えばオレフィンのエポキシ化に使用する間に腐食や副反応を助長するという欠点を有している。

本発明の目的は、水、過酸化水素及び硫酸の含有量が無視できる程度のものであつて、そのために上記の緒欠点をもたない過カルボン酸の有機溶液を得ることができる精製法を提供することである。本発明の方法は更に、実施が特に容易であるという利点も持つている。更に、この方法は、高エネルギー消費を必要とせず、過酸化水素のわずかな損失があるだけである。更に、使用洗浄溶液から過酸の有機溶液を分離することは、塩素化炭化水素のような重い有機溶剤が使用されていても

らの生成物は、一般に溶液重量に対して20%以下、最も普通には15%以下の種々の量で存在している。この溶液は又、少量の過酸化水素を含んでいてもよい。その場合には、有機溶液による過酸化水素の再抽出を避けるため、溶液中に存在する過酸化水素の量は、溶液重量の5%を超えないように注意することが、一般に必要である。硫酸水溶液中に少量の過酸化水素が存在するとそれが装置の腐食を弱めるという効果がある。この有利な効果は、水溶液中の過酸化水素が0.01重量%の低濃度でも達成される。しかし、この濃度は0.1重量%以上とすべきである。溶液重量に対して2%以下の過酸化水素を含む硫酸水溶液を用いて好結果が得られている。

本発明の方法は、触媒としての硫酸の存在下にカルボン酸又は無水カルボン酸と過酸化水素を反応させ、同時に又は続いて、生成した相当する過カルボン酸を不活性有機溶剤で抽出することにより得られる過カルボン酸の有機溶液を精製することにより特に適している。この方法においては、過酸製

7

するカルボン酸又は無水カルボン酸と過酸化水素の反応を遂行するのに使用することができる。

上記本発明の方法は、過酸の製造と不活性有機溶剤によるその抽出が同時に行われる前記フランス特許出願78/12,254記載の方法により得られる過カルボン酸の有機溶液を精製するのに極めて好適である。

過酸の生成と同時に不活性有機溶剤により抽出し、予備洗浄から得られる濃水溶液にトッピングアップ(topping-up)量の過酸化水素、及び必要により硫酸を加え、かくして得られた溶液を、相当するカルボン酸又は無水カルボン酸と過酸化水素の反応を遂行するのに使用することによつて得られる過カルボン酸の有機溶液を精製するのに、本発明方法を応用することは、本発明の好ましい変形実施例である。

上記実施例では、1重量%以下の過酸化水素を含有する硫酸の濃水溶液を予備洗浄に使用するのが好ましい。

洗浄、及び予備洗浄に使用する硫酸水溶液の量

造の最終段階で得られる生成物は、必ずしも、一方は、精製を受ける過酸の有機溶液であり、他方は、硫酸を含有し、少量の未反応過酸化水素、及び抽出された過カルボン酸とカルボン酸を含んでいる希水溶液である。この硫酸の希水溶液は、硫酸の濃水溶液による予備洗浄の後に行われる場合の本発明の洗浄用として、少なくともその一部を有利に使用することができる。この希水溶液の硫酸濃度は、過酸製造の最終段階で得られる酸の水溶液に、必要により、水又は濃硫酸を加えて所望の濃度に調節される。

この場合には、過酸の有機溶液はまず第一に、硫酸の濃水溶液により予備洗浄され、予備洗浄の最後に集められた硫酸水溶液は過酸の製造に有利に再循環することができる。予備洗浄して得られる過酸の有機溶液は次に本発明に従つて、過酸製造の最終段階で得られる硫酸の希水溶液により洗浄される。過酸製造の最終段階で集められ、使用されない硫酸の希水溶液の一部に関しては、濃縮され、かくして得られる硫酸の濃水溶液は、相当

8

は変えることができる。

希水溶液は一般に、被処理過酸有機溶液重量の0.01~100%、好ましくは0.1~10%の量で使用される。

一般に、硫酸の希水溶液の使用量は、この希溶液による洗浄後に得られる水溶液中の硫酸濃度が35~70重量%となるような量である。この濃度が40~65%の場合に好結果が得られる。

濃溶液は一般に、被処理過酸有機溶液重量の0.1~200%、好ましくは1~100%の量で使用される。

過酸有機溶液の洗浄を行う温度は一般にかなり低温で、最も普通には-10℃~30℃(263~303K)、好ましくは-5℃~20℃(268~293K)である。低温で行うことにより過酸有機溶液の水分含量を減らすことができる。

予備洗浄を行う温度は、それほど厳密なものとは思われない。一般に、-10℃~50℃(263~323K)、好ましくは-5℃~30℃(268~303K)の温度が使用される。

洗浄は、次の二種の装置により行われることができる。

過酸有機溶剤は、最も良質 (controlling device) と組合わせた、又は組合はれていない混合一液カント容器、又は、向流若しくは並流 (co-current) 抽出塔の如き最も抽出装置中で、過酸溶剤と接触させることができる。一個以上の混合一液カント容器、一個以上の同型又は異型の塔、又はこれらの数種の装置を組み合わせて使用することもある。向流効果を生ずるよう配列した向流抽出塔又は組み合わせた混合一液カント容器を用いて好結果が得られる。

洗浄を行うのに使用する装置は、耐食性材料製のものである。かくして、過酸有機溶剤及び硫酸溶液と接触する塔が、インコンエル、チタン製、エナメルスチール製又は、インコネル (INCONEL)、ハスチロイ (HASTELLOY)、インコイ (INCOLOY)、モノエル (MONEL)、ニモニック (NIMONIC)、ニレジスト (NILE-RESIST) 及びクロリメット (CHLORIMET) 合金製である装置を

1.1

成分に対して不活性な溶剤の中から選択される。これらの溶剤は一般に、カルボン酸エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、未置換炭化水素、ニトロ基置換炭化水素、硝酸エステル、炭酸及びリン酸の非酸性エステル、ニトリル、及びこれらの混合物から選ばれる。

一般に非常に好適なハロゲン化炭化水素としては、分子中の炭素原子数が 1~8 個で、好ましくは塩素、フッ素及び臭素から選ばれる少なくとも 1 個のハロゲン原子により置換されている、芳香族、脂肪族及び脂環式ハロゲン化炭化水素をあげることができる。特に好適なハロゲン化炭化水素としては、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、モノクロロプロパン、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、テトラクロロプロパン、モノ塩素化又はポリ塩素化されたブタン、メチルプロパン、ペンタン

使用することができる。

本発明の方法は、個別の有機物質として、又は混合液として各種の過カルボン酸を含有する有機溶剤の精製に使用することができる。一方から、モノ過カルボン酸又はポリ過カルボン酸の有機溶剤を精製するのに使用することができる。この方法は、過乙酸、過酢酸、クロロ過酢酸、過ブクロイ酸、クロロ過ブクロイ酸、過酪酸、過カプロン酸、過ヘキサン酸、過オクタ酸、過安息香酸、過デカリン酸、過デカリン酸及び過デカリン酸の如き、脂肪族、脂環式又は芳香族過カルボン酸であつて炭素原子数 1~10 個の過カルボン酸の有機溶剤を精製するのに特に適している。過酢酸及び過ブクロイ酸の有機溶剤の精製において特に有利な結果が得られる。

本発明の方法は、過カルボン酸の各種不活性溶剤有機溶剤を精製するのに使用することができる。

一般に、水及び硫酸にわづか可溶性の溶剤が使用される。これらの溶剤の溶解度は一般に 1 重量 % 以下である。これらは、洗浄条件において系中の

1.2

及びヘキサン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン及びクロロトルエンがある。

これらすべての塩素化炭化水素の中で、一般に、1~3 個の炭素原子を有する低級塩素化炭化水素が好ましい。

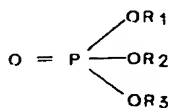
一般に、非常に好適なカルボン酸エステルとしては、モノカルボン酸又はポリカルボン酸と一個アルコール又は多価アルコールの脂肪族、脂環式、又は芳香族エステルであつて、分子中に炭素原子 2~20 個、好ましくは 3~10 個を有するものをあげることができる。これらのエステルの中で、次のものは特に好適である：イソプロピル、プロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、アミル、イソアミル及び sec-アミルホルメート及びアセテート、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル及びイソアミルモノクロロアセテート、ジクロロアセテート、プロピオネート、ブチレート及びイソブチレート、メチル、エチル及びプロピルバレレート、イソバレレート及びカプロエート、メトキシ

エチル、エトキシエチル及びシクロヘキシルアセテート、メチルピバレート、ジエチルフタレート、ジエチルアジペート及びジ-n-ブチルフタレート。

一般に非常に好適なエーテルとしては、3～20個、好ましくは4～12個の炭素原子を有する、対称又は非対称の脂肪族又は脂環式エーテルをあげることができる。たとえば、ジエチルエーテル、2,2'-ジクロロジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、ブチルエチルエーテル、tert-ブチルエチルエーテル、tert-アミルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルヘキシルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジオキサン及びメチラールをあげることができる。

一般に極めて好適な未置換炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2,5-ジメチルヘキサン、デカン、シクロヘキサン、メチルシク

15



(式中、R₁、R₂及びR₃は同一でも異なつていてもよく、分子中に3～30個の炭素原子を有する、アルキル、アリール、アリールアルキル又はアルキルアリール基を装わす。)。リン酸エステルの具体例としては、トリメチル、トリブチル、トリオクチル及びジオクチルフエニルホスフエートをあげることができる。

一般に極めて好適なニトリルとしては、ベンゾニトリルの如き分子中に2～10個の炭素原子を含むニトリルをあげることができる。

過酢酸及び過プロピオン酸の有機溶液中最も頻繁に使用される溶媒は、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、デカン、ヘプタン、石油エーテル、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、ペンタクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ニトロベンゼン、クロロベンゼ

ロヘキサン、テトラリン又は石油エーテルの如き脂肪族炭化水素の混合物の如き5～10個の炭素原子を有する、脂肪族、芳香族又は脂環式炭化水素をあげることができる。

一般に極めて好適なニトロ基置換炭化水素としては、ニトロプロパン、ニトロベンゼン及びニトロシクロヘキサンの如き、1～10個、好ましくは1～8個の炭素原子を有する、芳香族、脂肪族又は脂環式炭化水素をあげることができる。

一般に極めて好適な炭酸エステルとしては、ジメチル、ジエチル、ジイソブチル、ジブチル、ジ-tert-ブチル、ジプロピル及びジイソプロピルカーボネートの如き、分子中に3～9個の炭素原子を有する脂肪族エステルをあげることができる。

一般に極めて好適な硝酸エステルは、メチル、プロピル、ブチル、及びイソアミルナイトレートの如き、分子中に1～5個の炭素原子を含む脂肪族エステルから選ばれるものである。

極めて好適なリン酸エステルは次の一般式で表わされるものである。

16

ン、シクロヘキシルクロライド、ジエチルフタレート、ジ-n-ブチルフタレート、エチルプロピオネート、ジ-n-プロピルエーテル及びトリブチルホスフエートである。1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、ベンゼン及びこれらの混合物を用いて特に良好な結果が得られている。

精製処理される過カルボン酸の有機溶液中の過カルボン酸濃度は多様に変えることができる。一般に、この溶液の過酸濃度は1重量%以上、好ましくは2重量%以上である。適切な場合には、過酸の最高濃度は、その溶剤に対する過酸の溶解度限界を越えるべきではなく、又、その溶液の爆発限界に相当する濃度を越えるべきではない。精製処理される過酸の有機溶液は一般に、2～50重量%、最も普通には4～40重量%の過酸を含んでいる。

精製処理される過カルボン酸の有機溶液は、相当するカルボン酸を種々の量で含んでいることができる。これらの酸は一般に、溶液の重量%に対し

であり、1.5から10%、最も普通は10から15%の量で存在する。

本発明の方法により本質的に除去される不純物は、過酸化水素、水及び硫酸である。これらの不純物は精製処理される硫酸中に種々の量で存在している。一般に、硫酸の有機硫酸は、1重量%以下の過酸化水素、1重量%以上の水及び1重量%以上の硫酸を含む。

本発明の方法は、プロピオン、1,2-ジクロロプロピド、トリクロロプロピル及びブチルの如きオレフィンのエポキシ化に特に適する過カルボン酸の精製有機硫酸を得ることが出来るものである。

本発明の方法は、特定の実施形態に関する第1図及び第2図に概略的に示されたような装置において連続的にやりとりが出来る。

第1図に示されるプロセスに従うと、カルボン酸(A.C.)の不活性溶剤(SOLV.)溶液が管路2から反応器1内に導かれる。新しい過酸化水素水溶液が、反応器中に供給される硫酸の流れの一つに、すなわち管路6(第1図に示されている)、

19

(P.A.C.)の有機溶液は管路18から集められる。洗浄ゾーン15を出た硫酸水溶液は管7から反応器に、再循環される。

反応器1の底部に集められた希硫酸水溶液の一部は、管路4、17及び19から濃縮ゾーン20に導かれ、水が管路21から除去される。ドレン手段は例えば管路22により設けることができる。硫酸水溶液の一部は、管路23及び8から反応器1に導かれ、一部は管路23及び12から予備洗浄ゾーンに導かれる。

第2図は、第1図に示されるプロセスの変形を示すものであり、予備洗浄ゾーン11と反応器が重ねて置かれている。濃縮ゾーン20から管路23及び8を通り、洗浄ゾーン15から管路7を通り、及び、反応ゾーン1から管路4及び6を通り、それぞれ流入する硫酸溶液は、同時に管路24から反応ゾーン1に導かれ、同時に過酸化水素が管路3から導入される。このような装置においては、過酸化水素を反応ゾーンに沿った段階で導入するように配置することも可能である。この

21

管路3(示されていない)又は管路7(示されていない)のいずれに、管路3から導かれる。管路4から反応器の底部に集められた硫酸の水溶液は管路5及び9から反応器1に部分的に再循環することが出来る。再循環され濃縮された硫酸溶液は、管路7及び8から反応器に導かれ、1.5から2.5重量%の新しい過硫酸が管路9から導入される。

過酸化水素を含んでいる、後新製硫酸有機硫酸は、管路10から反応器1を出て、予備洗浄ゾ

ーン11に入る。洗浄用の硫酸溶液は、管路12から予備洗浄ゾーン11に導かれる。洗浄ゾーン11の出口に集められた硫酸溶液は、管路13から、管路6を経て反応器1に再循環される。予備洗浄ゾーンの出口に、硫酸を含むが本質的に硫酸過酸化水素を含まない過酸の有機溶液が集められる。この有機溶液は、仕様に少量の溶剤を加えて(示されていない)、管路14から洗浄ゾーン15へ導かれ、又、反応器1の底部に集められた硫酸の水溶液の一部も、管路4及び17から、管路16を経てこのゾーンへ導かれる。精製硫酸

20

配置は、この図面には示されていない。

本発明を例示するため実施例を以下に示すが、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例

過プロピオン酸の1,2-ジクロロプロパン酸の製造

装置は第1図に概略的に示されたものと同等のものである。

予備洗浄ゾーン11は、液-液向流抽出塔から成る。

洗浄ゾーン15は、ミキサーから成り、冷却器により0℃(273°K)とされ、最終的には融合-デカント容器(coalescing-decanting vessel)となる。

2つの洗浄ゾーンの物質の流れ組成(Kg/h)を表1に示す。

22

精製前後における、過プロピオン酸の1, 2-ジクロロプロパン溶液中の組成物(重量%)を表2に示す。

表 2

	過酸有機溶液の組成(重量%)		
	精製前	75%濃度の硫酸による予備洗浄後	50%濃度の硫酸による洗浄後
プロピオン酸	14.3	13.1	13.3
過プロピオン酸	13.8	13.3	13.0
H ₂ O	0.36	0.16	0.17
H ₂ O ₂	0.285	0.09	0.09
H ₂ SO ₄	0.052	0.4	0.03

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明方法を実施するのに用いられる装置を概略的に示したものである。

1…反応ゾーン、11…予備洗浄ゾーン、15…洗浄ゾーン、20…濃縮ゾーン。

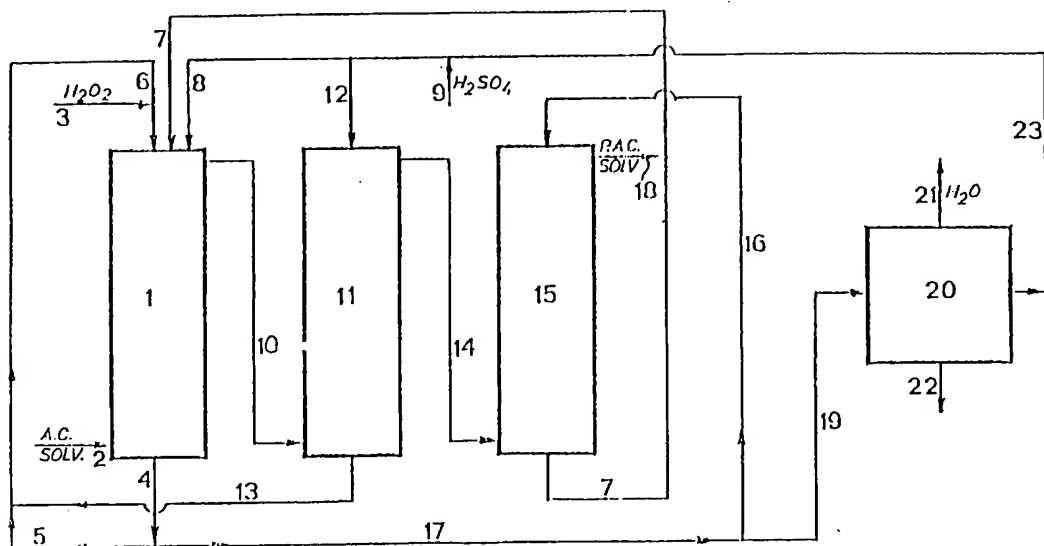
2 4

	硫酸水溶液				過酸有機溶液			
	予備洗浄	洗	浄	予備洗浄	予備洗浄	洗	浄	予備洗浄
	流入	流入	流出	流入	流入	流入	流出	流出
	管路12	管路16	管路7	管路10	管路14	管路18	管路14	管路18
プロピオン酸	—	0.5	0.71	55.3	49.4	49.7	—	—
過プロピオン酸	—	0.07	0.66	53.3	50	48.6	—	—
1,2-ジクロロプロパン	—	—	—	275.2	275.2	275.2	—	—
水	6.81	2.85	2.81	1.4	0.6	0.63	—	—
H ₂ O ₂	0.02	0.05	0.28	1.1	0.34	0.34	—	—
H ₂ SO ₄	20.6	3.46	4.75	0.2	1.5	0.11	—	—
H ₂ SO ₅	0.07	0.07	0.19	—	—	—	—	—

2 3

図面の浄書(内容に変更なし)

FIG 1



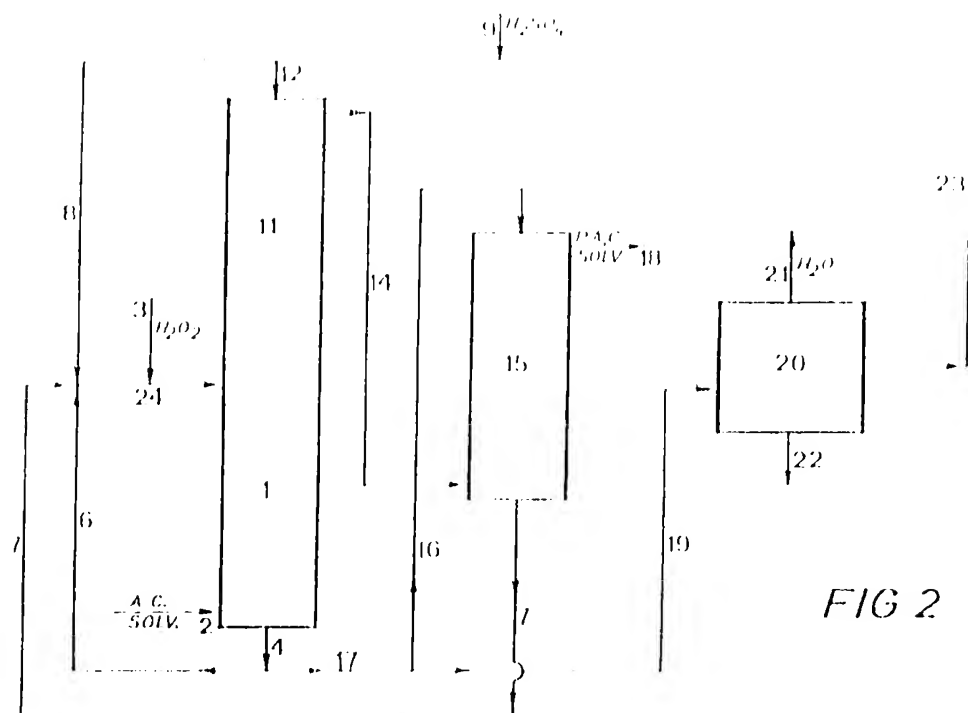


FIG 2

手続補正書 (方式)
昭和 55.9.22
55.7.31

特許庁長官殿

1. 事件の表示 昭和 55 年 特 許 願 第 59353 号

2. 発明の名称 過カルボン酸有機溶液の精製法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 プロピロックス

4. 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号 (電話 代表 211-8741 番)

氏 名 (5995) 弁理士 中 村 稔

5. 補正命令の日付 昭和 55 年 7 月 29 日

6. 補正の対象 ~~特許請求の範囲~~
全図面

7. 補正の内容 別紙の通り

図面の浄書 (内容に変更なし)。

United States Patent [19]

Hardy et al.

[11] 4,294,776

[45] Oct. 13, 1981

[54] **PROCESS FOR THE PURIFICATION OF ORGANIC SOLUTIONS OF PERCARBOXYLIC ACIDS**

[75] **Inventors:** Nicolas Hardy; Georges Dancot, both of Jemeppe-sur-Sambre, Belgium

[73] **Assignee:** Propylox (Societe Anonyme), Brussels, Belgium

[21] **Appl. No.:** 145,836

[22] **Filed:** May 1, 1980

[30] **Foreign Application Priority Data**

May 4, 1979 [FR] France 79 11234

[51] **Int. Cl.³** C07C 179/10

[52] **U.S. Cl.** 260/502 R

[58] **Field of Search** 260/502 R

[56]

References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,087,454 5/1978 Prescher et al. 260/502 R
 4,088,676 5/1978 Hofen et al. 260/502 R
 4,101,570 7/1978 Krüger et al. 260/502 R
 4,160,778 7/1979 Hildon et al. 260/502 R
 4,177,196 12/1979 Hildon et al. 260/502 R

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

808108 11/1973 Belgium .
 2379520 4/1978 France .

Primary Examiner—Werren B. Lone

Attorney, Agent, or Firm—Spencer & Kaye

[57]

ABSTRACT

Organic solutions of percarboxylic acids are subjected to a wash by means of a dilute aqueous solution containing from 35 to 60% by weight of sulphuric acid, which if appropriate, is preceded by a preliminary wash by means of a concentrated aqueous solution containing more than 65% by weight of sulphuric acid.

10 Claims, 2 Drawing Figures

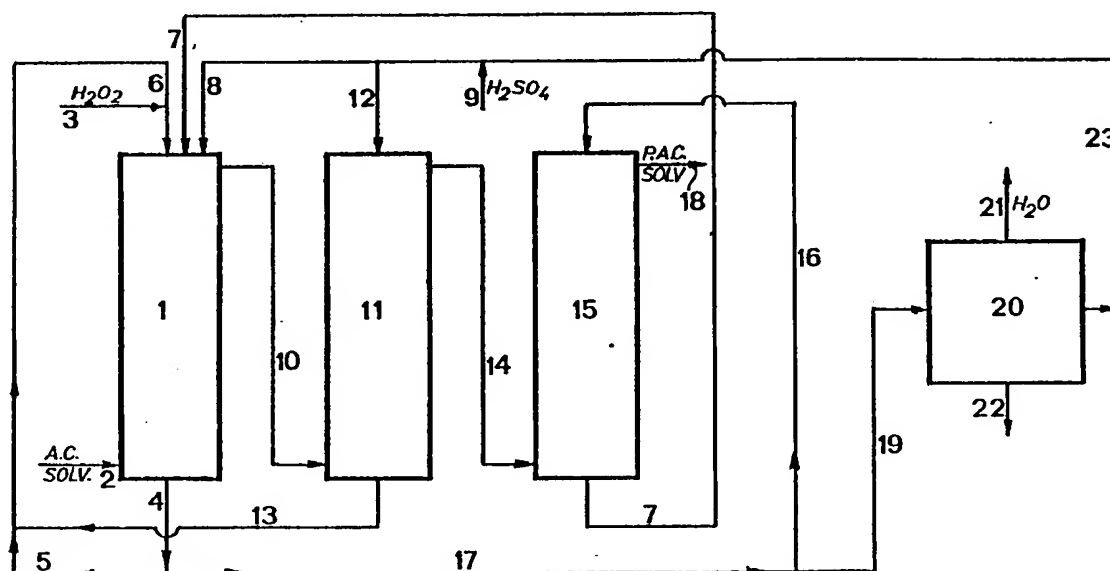
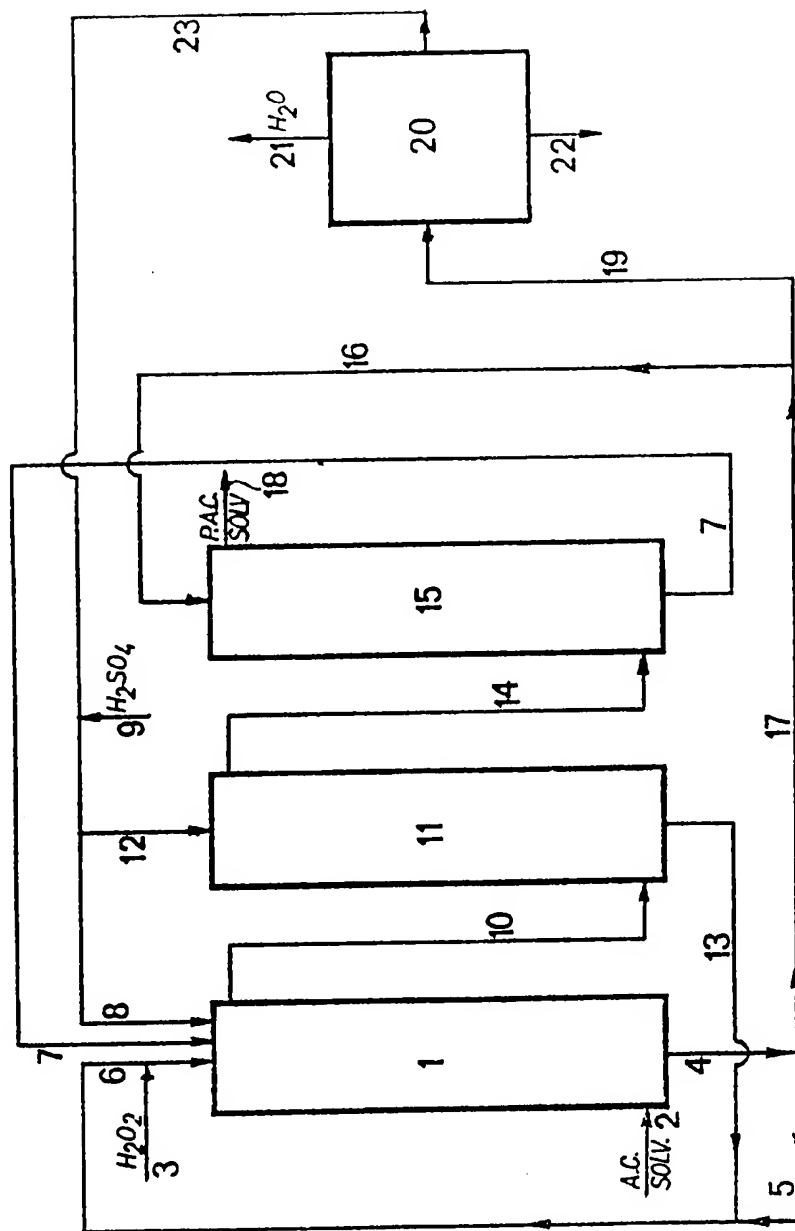
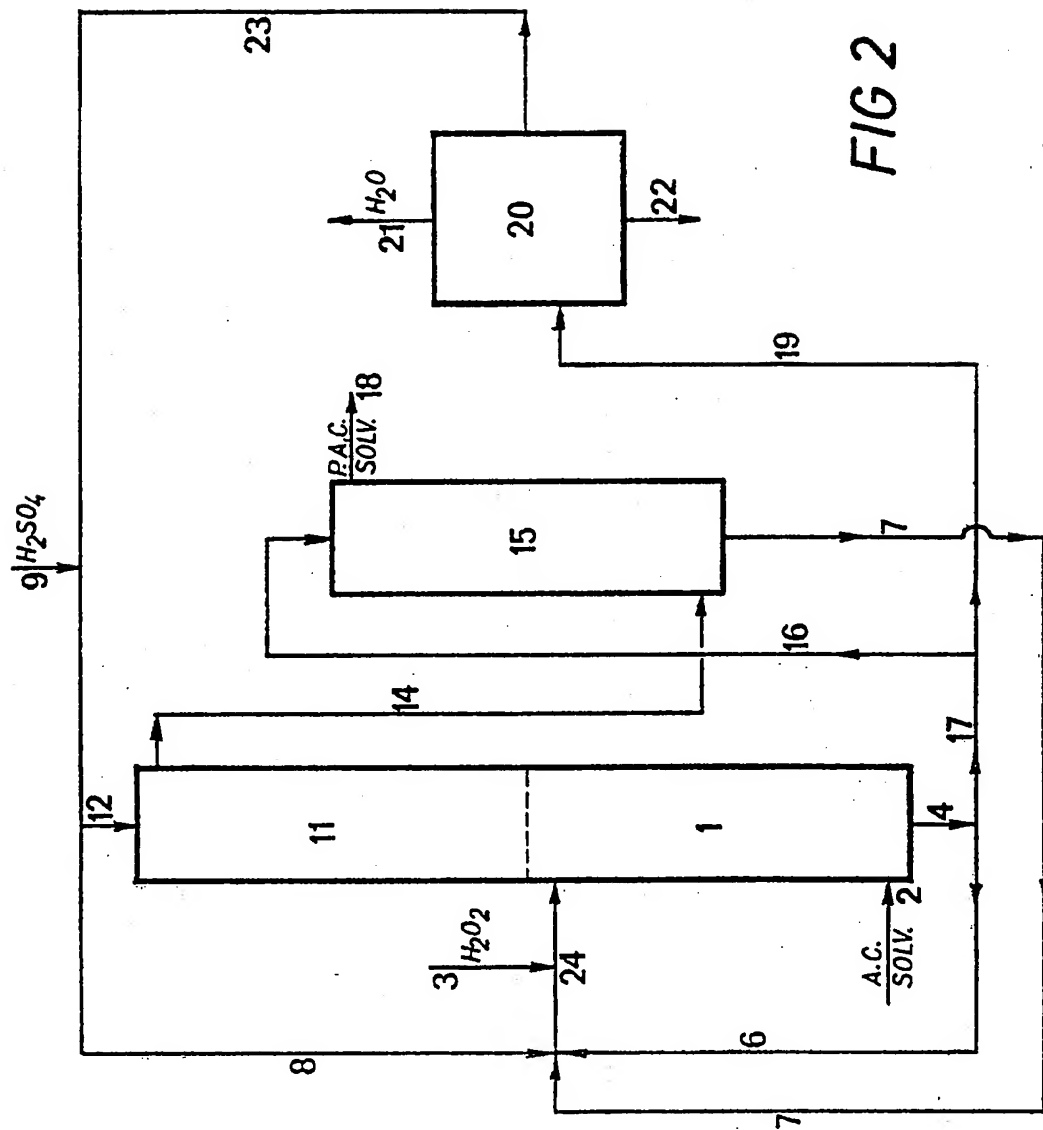


FIG 1





PROCESS FOR THE PURIFICATION OF ORGANIC SOLUTIONS OF PERCARBOXYLIC ACIDS

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to a process for the purification of organic solutions of percarboxylic acids and more particularly of organic solutions of percarboxylic acids obtained by reaction of the corresponding carboxylic acids or carboxylic anhydrides with hydrogen peroxide in the presence of a catalyst such as sulphuric acid.

It is known to manufacture organic solutions of percarboxylic acids by reacting an aqueous solution of sulphuric acid and hydrogen peroxide with an organic solution of the corresponding carboxylic acid in a liquid-liquid extraction device and washing the resulting organic solution of the peracid by means of a very concentrated aqueous solution of sulphuric acid (French Patent Application No. 78/12,254, filed on Apr. 24, 1978 in the name of INTEROX CHEMICALS LTD). The object of this purification is to reduce the hydrogen peroxide content of the organic solution obtained. However, it has the disadvantage of producing an organic solution of the peracid which has a rather high sulphuric acid content, and this can encourage corrosion and side-reactions during the subsequent use of these organic solutions, for example for the epoxidation of olefins.

It is also known to manufacture solutions of percarboxylic acids in benzene by reacting a carboxylic acid with hydrogen peroxide in an aqueous phase in the presence of an acid catalyst, extracting the peracid from the resulting mixture by means of benzene and washing the resulting organic solution of the peracid with water or with sulphuric acid diluted to 25% (Belgian Pat. No. 808,108, filed on Nov. 30, 1973 in the name of DEGUSSA). This process has the disadvantage of giving an organic solution of the peracid in which the water content is too high, which again encourages corrosion and side-reactions during subsequent use of these organic solutions, for example for the epoxidation of olefins.

SUMMARY OF THE INVENTION

It is the object of the invention to provide a process of purification which makes it possible to obtain organic solutions of percarboxylic acids which only contain negligible amounts of water, of hydrogen peroxide and of sulphuric acid, and hence which do not suffer from the abovementioned disadvantages. The process according to the invention has the additional advantage that it is particularly easy to carry out. Furthermore, it does not require a high energy consumption, and only entails slight losses of hydrogen peroxide. Finally, the separation of the organic solution of the peracid from the wash solutions employed is easy even if heavy organic solvents, such as chlorinated hydrocarbons, are used.

To this effect, the invention relates to a process for the purification of organic solutions of percarboxylic acids in an inert organic solvent, the solutions originating from the manufacture of percarboxylic acids by reaction of the corresponding carboxylic acids or carboxylic anhydrides with hydrogen peroxide in the presence of catalysts, in which the solutions to be purified are subjected to a wash by means of a dilute aqueous

solution containing from 35 to 60% by weight of sulphuric acid.

Good results have been obtained by using, in accordance with the invention, dilute aqueous solutions containing from 40 to 55% by weight of sulphuric acid. The best results have been obtained by using dilute aqueous solutions containing about 50% by weight of sulphuric acid.

According to a preferred embodiment of the invention, the washing of the organic solution of the peracid by means of the dilute aqueous solution is preceded by a preliminary wash by means of a concentrated aqueous solution containing more than 65%, and preferably from 70 to 97%, by weight of sulphuric acid.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIGS. 1 and 2 are schematic diagrams of apparatuses which can be used to continuously carry out the process of the present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The aqueous solutions of sulphuric acid which are used according to the invention and may be used for the preliminary wash can contain, in addition to sulphuric acid and water, small amounts of products such as the desired percarboxylic acid and the corresponding carboxylic acid. These products are present in varying amounts which in general do not exceed 20%, and most commonly are less than 15%, of the weight of the solution. The solutions may also contain small amounts of hydrogen peroxide; in that case, care is generally taken that the amount of hydrogen peroxide present in the solution does not exceed 5% of the weight of the solution, so as to avoid the re-extraction of the hydrogen peroxide by the organic solution. The presence of small amounts of hydrogen peroxide in the aqueous solutions of sulphuric acid has the advantage that it reduces corrosion of the installation. This advantageous effect is achieved even with concentrations as low as 0.01% by weight of hydrogen peroxide in the aqueous solution. However, it is preferred that the concentration should exceed 0.1% by weight. Good results have been obtained with aqueous solutions of sulphuric acid which may contain up to 2%, of the weight of solution, of hydrogen peroxide.

The process according to the invention is particularly suitable for the purification of organic solutions of percarboxylic acids obtained by reaction of the corresponding carboxylic acids or carboxylic anhydrides with hydrogen peroxide in the presence of sulphuric acid as the catalyst, and simultaneous or subsequent extraction of the peracids formed by means of the inert organic solvent. In such a process the products obtained at the end of the manufacture of the peracid are in effect, on the one hand, an organic solution of the peracid to be purified and, on the other hand, a dilute aqueous solution which contains sulphuric acid and may contain small amounts of unconverted hydrogen peroxide and of extracted percarboxylic acid and carboxylic acid. This dilute aqueous solution of sulphuric acid can advantageously be employed, at least in part, for the wash according to the invention, if the latter follows a preliminary wash carried out with a concentrated aqueous solution of sulphuric acid. The sulphuric acid content of the dilute aqueous solution is adjusted, if necessary, to the desired value by adding water or concentrated sul-

phuric acid to the acid aqueous solution obtained at the end of the manufacture of the peracid.

In this case, the organic solution of peracid is first of all subjected to a preliminary wash by means of a concentrated aqueous solution of sulphuric acid and the aqueous solution of sulphuric acid collected at the end of the preliminary wash can advantageously be recycled to the manufacture of the peracid. The organic solution of peracid obtained from the preliminary wash is then washed in accordance with the invention by means of the dilute aqueous solution of sulphuric acid obtained at the end of the manufacture of the peracid. As regards the part of the dilute aqueous solution of sulphuric acid which is collected at the end of the manufacture of the peracid and has not been used, it can be concentrated and the concentrated aqueous solution of sulphuric acid thus obtained can be employed to carry out the reaction of the hydrogen peroxide with the corresponding carboxylic acids or carboxylic anhydrides.

The embodiment of the process according to the invention described above is very particularly suitable for the purification of organic solutions of percarboxylic acids obtained in accordance with the process described in the abovementioned French Patent Application No. 78/12,254, where the manufacture of the peracid and its extraction by means of the inert organic solvent take place simultaneously.

A preferred variant of this embodiment accordingly consists in applying the process according to the invention to the purification of organic solutions of percarboxylic acids obtained by formation of the peracids and their simultaneous extraction by the inert organic solvent, adding a topping-up amount of hydrogen peroxide and, if necessary, of sulphuric acid to the concentrated aqueous solution obtained from the preliminary wash, and employing the solution thus obtained for carrying out the reaction of the hydrogen peroxide with the corresponding carboxylic acids or carboxylic anhydrides.

In the embodiment described above, a concentrated aqueous solution of sulphuric acid containing less than 1% by weight of hydrogen peroxide is preferably employed for the preliminary wash.

The amounts of the aqueous solutions of sulphuric acid to be employed for the wash, and for any preliminary wash, can vary.

The dilute aqueous solution is in general employed in amounts of 0.01 to 100%, and preferably of 0.1 to 10%, of the weight of the organic solution of peracid which is to be treated.

In general, the amount of dilute aqueous solution of sulphuric acid employed is such that the concentration of sulphuric acid in the aqueous solution obtained after washing with this dilute solution is between 35 and 70% by weight. Good results are obtained if this concentration is between 40 and 65%.

The concentrated solution is in general employed in an amount of 0.1 to 200%, preferably of 1 to 100%, of the weight of the organic solution of peracid which is to be treated.

The temperature at which the wash of the organic solution of the peracid is carried out is in general rather low, most commonly between 263 and 303 K and preferably between 268 and 293 K. The use of low temperatures makes it possible to reduce the water content of the organic solution of the peracid.

The temperature at which the preliminary wash is carried out appears in itself not to be critical. In general, temperatures of between 263 and 323 K, and preferably between 268 and 303 K, are used.

The washes may be carried out in accordance with the various techniques which are in themselves known. Thus, the organic solution of the peracid can be brought into contact with the solution of sulphuric acid in liquid-liquid extraction devices such as mixing-decanting vessels, which may or may not be combined with coalescing devices, or such as counter-current or co-current extraction columns. It is also possible to use a combination of one or more mixing-decanting vessels, of one or more columns of the same type or of different types, or of several of these devices. Good results are obtained by using counter-current extraction columns or batteries of mixing-decanting vessels, so arranged as to produce a counter-current effect.

The apparatus used to carry out the washes is made from corrosion-resistant materials. Thus it is possible to use apparatus of which the walls in contact with the organic solution of the peracid and with the solutions of sulphuric acid are made from stainless steel, from enamelled steel, or from INCONEL, HASTELLOY, INCOLOY, MONEL, NIMONIC, NI-RESIST and CHLORIMET alloys.

The process according to the invention can be applied to the purification of organic solutions containing various types of percarboxylic acids, either as individual compounds or as mixtures. Thus, it can be used to purify organic solutions of monopercarboxylic acids or polypercarboxylic acids. The process is particularly suitable for the purification of organic solutions of percarboxylic acids containing from 1 to 10 carbon atoms whether these be aliphatic, alicyclic or aromatic percarboxylic acids, such as performic acid, peracetic acid, chloroperacetic acids, perpropionic acid, chloroperpropionic acids, perbutanoic acid, percaproic acid, permaleic acid, perheptanoic acid, perbenzoic acid, percyclohexanoic acid, perpelargonic acid and perphthalic acids. Particularly advantageous results are obtained in the purification of organic solutions of peracetic acid and perpropionic acid.

The process according to the invention can be applied to the purification of organic solutions of percarboxylic acids in various types of inert solvents. In general, solvents which are sparingly soluble in water and in sulphuric acid are employed; their solubility in these products is in general less than 1% by weight. They are selected from amongst the solvents which are inert towards the constituents of the system under the washing conditions. These solvents are in general chosen from amongst carboxylic acid esters, ethers, halogenated hydrocarbons, unsubstituted hydrocarbons, hydrocarbons substituted by nitro groups, nitric acid esters, non-acidic esters of carbonic acid and of phosphoric acid, nitriles and mixtures of these.

As halogenated hydrocarbons which in general are very suitable there may be mentioned aromatic, aliphatic and alicyclic halogenated hydrocarbons containing from 1 to 8 carbon atoms in their molecule and substituted by at least one halogen preferably selected from amongst chlorine, fluorine and bromine. Halogenated hydrocarbons which are particularly suitable are carbon tetrachloride, chloroform, methylene chloride, chloroethane, dichloroethanes, trichloroethanes, tetrachloroethanes, pentachloroethanes, trichlorotrifluoroethanes, trichloroethylene, tetrachloroethylene, mono-

chloropropanes, dichloropropanes, trichloropropanes, tetrachloropropanes, monochlorinated or polychlorinated butanes, methylpropanes, pentanes and hexanes, monochlorobenzene, dichlorobenzenes and chlorotoluenes.

Amongst all these chlorinated hydrocarbons, the lower chlorinated hydrocarbons containing from 1 to 3 carbon atoms are in general preferred.

As carboxylic acid esters which are generally very suitable there may be mentioned the aliphatic, alicyclic or aromatic esters of monocarboxylic or polycarboxylic acids with monohydric or polyhydric alcohols, containing from 2 to 20, and preferably from 3 to 10, carbon atoms in the molecule. Amongst these esters, the following are particularly suitable: isopropyl, propyl, butyl, isobutyl, sec.-butyl, tert.-butyl, amyl, isoamyl and sec.-amyl formates and acetates, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl and isoamyl monochloroacetates, dichloroacetates, propionates, butyrates and isobutyrate, methyl, ethyl and propyl valerates, isovalerates and caproates, methoxyethyl, ethoxyethyl and cyclohexyl acetates, methyl pivalate, diethyl phthalate, diethyl adipate and di-n-butyl phthalate.

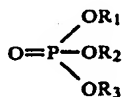
As ethers which in general are very suitable there may be mentioned the symmetrical or asymmetrical aliphatic or alicyclic ethers containing from 3 to 20, and preferably from 4 to 12, carbon atoms, such as diethyl ether, 2,2'-dichlorodiethyl ether, methyl propyl ether, ethyl propyl ether, butyl ethyl ether, tert.-butyl ethyl ether, tert.-amyl methyl ether, diisopropyl ether, dipropyl ether, dibutyl ether, ethyl hexyl ether, diisobutyl ether, dioxane and methylal.

As unsubstituted hydrocarbons which in general are very suitable there may be mentioned the aliphatic, aromatic or alicyclic hydrocarbons containing from 5 to 14 carbon atoms, such as benzene, toluene, xylene, pentane, hexane, heptane, octane, 2,5-dimethyl-hexane, decane, cyclohexane, methylcyclohexane, tetralin or aliphatic hydrocarbon mixtures, such as petroleum ether.

As hydrocarbons substituted by nitro groups, which in general are very suitable, there may be mentioned the aromatic, aliphatic or alicyclic hydrocarbons containing from 1 to 10, preferably from 1 to 8, carbon atoms, such as the nitropropanes, nitrobenzene and nitrocyclohexane.

As carbonic acid esters which in general are very suitable there may be mentioned the aliphatic esters containing from 3 to 9 carbon atoms in the molecule, such as dimethyl, diethyl, diisobutyl, dibutyl, di-tert.-butyl, dipropyl and diisopropyl carbonate. Nitric acid esters which in general are very suitable are those selected from amongst the aliphatic esters containing from 1 to 5 carbon atoms in the molecule, such as methyl, propyl, butyl and isoamyl nitrate.

Very suitable phosphoric acid esters are those corresponding to the formula



in which R₁, R₂ and R₃ are identical or different and represent alkyl, aryl, arylalkyl or alkylaryl groups, the groups being such that the molecule contains from 3 to 30 carbon atoms. By way of specific examples of phos-

phates there may be mentioned trimethyl, tributyl, tri-octyl and dioctyl phenyl phosphate.

As nitriles which in general are very suitable there may be mentioned the nitriles containing from 2 to 10 carbon atoms in the molecule, such as benzonitrile.

The solvents most frequently employed in the organic solutions of peracetic acid and of perpropionic acid are benzene, toluene, cyclohexane, decane, heptane, petroleum ether, 1,2-dichloropropane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, 1,2-dichloroethane, pentachloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, nitrobenzene, chlorobenzene, cyclohexyl chloride, diethyl phthalate, di-n-butyl phthalate, ethyl propionate, di-n-propyl ether and tributyl phosphate. Particularly good results are obtained with 1,2-dichloroethane, 1,2-dichloropropane, benzene and mixtures of these.

The organic solutions of percarboxylic acids which are to be purified can contain varying amounts of percarboxylic acids. In general, the peracid content of the solutions is greater than 1% and preferably greater than 2% by weight. Where relevant, the maximum concentration of peracid should not exceed the limit of solubility of the peracid in the solvent, nor the concentration corresponding to the explosive limit of the solution. The organic solutions of peracids to be purified in general contain from 2 to 50%, and most commonly from 4 to 40%, by weight of peracids.

The organic solutions of percarboxylic acids to be purified can also contain varying amounts of the corresponding carboxylic acid. These acids are in general present in amounts of between 0.1 and 60% and most commonly of between 0.5 and 50% of the weight of the solutions.

The impurities which are essentially eliminated by the process according to the invention are hydrogen peroxide, water and sulphuric acid. These impurities are present in varying amounts in the solutions to be purified. In general, the organic solutions of peracids contain up to 1% by weight of hydrogen peroxide, up to 1% by weight of water and up to 1% by weight of sulphuric acid.

The process according to the invention makes it possible to obtain purified organic solutions of percarboxylic acids which are particularly suitable for the epoxidation of olefins such as of propylene, allyl chloride, allyl alcohol and styrene.

The process according to the invention can be carried out continuously in apparatus such as those shown schematically in FIGS. 1 and 2 of the attached drawings, which relate to specific practical embodiments.

According to the process shown in FIG. 1, a solution of carboxylic acid (A.C.) in an inert organic solvent (SOLV.) is introduced into the reactor 1 through line 2. A fresh aqueous solution of hydrogen peroxide is introduced, through line 3, into one of the streams of sulphuric acid fed into the reactor, namely either into line 6 (shown in FIG. 1) or into line 8 (not shown) or into line 7 (not shown). The dilute aqueous solution of sulphuric acid collected at the bottom of the reactor through line 4 can be partially recycled to the reactor 1 through lines 5 and 6. Recycled concentrated sulphuric acid solutions are fed to the reactor through lines 7 and 8 and a topping-up amount of fresh concentrated sulphuric acid is introduced through line 9.

The organic solution of peracid which is to be purified, and which contains hydrogen peroxide, leaves the reactor 1 through line 10 and enters the preliminary wash zone 11. The concentrated sulphuric acid solution

used for the wash is introduced into the preliminary wash zone 11 through line 12. The sulphuric acid solution collected at the outlet of the wash zone 11 passes through line 13 and is recycled to the reactor 1 through line 6. At the outlet of the preliminary wash zone 11 an organic solution of peracid, substantially free from dissolved hydrogen peroxide but containing sulphuric acid, is collected. This organic solution, optionally after addition of a portion of solvent (not shown), is fed through line 14 into the wash zone 15, into which a part of the dilute aqueous solution of sulphuric acid collected at the bottom of the reactor 1 through lines 4 and 17 is also introduced, through line 16. The organic solution of purified peracid (P.A.C.) is collected through line 18. The aqueous sulphuric acid solution which has left the wash zone 15 is recycled to the reactor 1 through line 7.

A part of the dilute aqueous sulphuric acid solution collected at the bottom of the reactor 1 is fed through lines 4, 17 and 19 into a concentration zone 20, water being removed through line 21; a means of draining can be provided, for example through line 22. The concentrated aqueous solution of sulphuric acid is partially fed to the reactor 1 through lines 23 and 8 and partially to the preliminary wash zone through lines 23 and 12.

FIG. 2 shows a variant of the process shown in FIG. 1, in which the preliminary wash zone 11 and the reactor are superposed. The sulphuric acid solutions coming respectively from the concentration zone 20 through lines 23 and 8, from the wash zone 15 through line 7 and from the reaction zone 1 through lines 4 and 6 are fed simultaneously into the reaction zone 1 through line 24, at the same time as the hydrogen peroxide introduced through line 3. In such a device, it is also possible to arrange for the hydrogen peroxide to be introduced in stages along the reaction zone. This arrangement is not shown in the figure.

In order to illustrate the invention, without however limiting its scope, a practical example of an embodiment is given below.

EXAMPLE

Manufacture of a solution of perpropionic acid in 1,2-dichloropropane

The apparatus is similar to that shown schematically in FIG. 1.

The preliminary wash zone 11 consists of a liquid-liquid counter-current extraction column.

The wash zone 15 comprises a mixer, followed by a cooler at 273 K and, finally, a coalescing-decanting vessel.

The composition of the streams of material in the two wash zones is given in Table 1 below, in kg/h.

TABLE 1

	Aqueous solution of sulphuric acid			Organic solution of the peracid			
	Preliminary wash		Wash	Preliminary wash		Wash	
	entering line 12	entering line 16		entering line 10	leaving line 14	entering line 18	leaving line 18
Propionic acid	—	0.5	0.71	55.3	49.4	49.7	
Perpropionic acid	—	0.07	0.66	53.3	50	48.6	
1,2-Dichloropropane	—	—	—	275.2	275.2	275.2	
Water	6.81	2.85	2.81	1.4	0.6	0.63	
H ₂ O ₂	0.02	0.05	0.28	1.1	0.34	0.34	
H ₂ SO ₄	20.6	3.46	4.75	0.2	1.5	0.11	
H ₂ SO ₅	0.07	0.07	0.19	—	—	—	

The composition in % by weight of the organic solution of perpropionic acid in 1,2-dichloropropane before and after purification is shown in Table 2 below.

TABLE 2

	Composition of the organic solution of the peracid, % by weight		
	before purification	After the preliminary wash with 75% strength H ₂ SO ₄	After the wash with 50% strength H ₂ SO ₄
Propionic acid	14.3	13.1	13.3
Perpropionic acid	13.8	13.3	13.0
H ₂ O	0.36	0.16	0.17
H ₂ O ₂	0.285	0.09	0.09
H ₂ SO ₄	0.052	0.4	0.03

What is claimed is:

1. In a process for the purification of an organic solution of a percarboxylic acid in an inert organic solvent, the solution originating from the manufacture of a percarboxylic acid by reaction of the corresponding carboxylic acid or carboxylic anhydride with hydrogen peroxide in the presence of a catalyst, under conditions sufficient to produce said percarboxylic acid, the improvement comprising subjecting the solution to be purified to a wash at a temperature of 263° to 303° K., by means of a dilute aqueous solution containing from 35 to 60% by weight of sulphuric acid.

2. Process according to claim 1, wherein the wash by means of the dilute aqueous solution is preceded by a preliminary wash by means of a concentrated aqueous solution containing more than 65% by weight of sulphuric acid.

3. Process according to claim 2, wherein the catalyst comprises sulphuric acid, the percarboxylic acid formed is extracted by means of the inert organic solvent, and the dilute aqueous solution of sulphuric acid originating from the extraction is used for the wash.

4. Process according to claim 3, which is applied to the purification of an organic solution of a percarboxylic acid obtained by formation of said percarboxylic acid and its simultaneous extraction by the inert organic solvent, wherein a topping-up amount of hydrogen peroxide is added to the concentrated aqueous solution obtained from the preliminary wash and wherein the solution thus obtained is employed for carrying out the reaction of the hydrogen peroxide with the corresponding carboxylic acid or carboxylic anhydride.

5. Process according to claim 3 or 4, wherein only a part of the dilute aqueous solution of sulphuric acid originating from the extraction is used for the wash and the other part is concentrated and the solution thus

obtained is employed for carrying out the reaction of the hydrogen peroxide with the corresponding acids or anhydrides.

6. Process according to claim 1 or 2, wherein the wash by means of the dilute aqueous solution of sulphuric acid is carried out at a temperature of between 268 and 293 K.

7. Process according to claim 1 or 2, which is applied to the purification of an organic solution of a percarboxylic acid in a solvent selected from the group consisting of 1,2 dichloroethane, 1,2 dichloropropane, benzene and mixtures of these.

8. Process according to claim 1 or 2, which is applied to purification of an organic solution of a percarboxylic acid selected from the group consisting of peracetic acid and perpropionic acid.

9. Process according to claim 4, wherein a topping up amount of sulphuric acid is additionally added to the concentrated aqueous solution obtained from the preliminary wash.

10. Process according to claim 1 or 2, wherein said dilute aqueous solution contains from 40 to 55% by weight of sulphuric acid.

• • • • •

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65